

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年1月4日 (04.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/00891 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 1/00, (HOSOE, Mitsuya) [JP/JP]. 鹿屋 出 (KANNOYA, Izuru) [JP/JP]. 北川 淳一 (KITAGAWA, Junichi) [JP/JP]. 古田照実 (FURUTA, Terumi) [JP/JP]. 鈴木貴紀 (SUZUKI, Takao) [JP/JP]. 〒351-0193 埼玉県光市中央1丁目4番1号 株式会社 本田技術研究所内 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04176
- (22) 国際出願日: 2000年6月26日 (26.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/178710 1999年6月24日 (24.06.1999) JP  
特願平11/267553 1999年9月21日 (21.09.1999) JP  
特願平11/267554 1999年9月21日 (21.09.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]. 〒107-8556 東京都港区南青山二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細江光矢
- (74) 代理人: 弁理士 落合 健, 外 (OCHIAI, Takeshi et al.); 〒105-0004 東京都港区新橋5丁目9番1号 野村不動産新橋5丁目ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HYDROGEN STORAGE ALLOY POWDER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 水素吸蔵合金粉末およびその製造方法

(57) Abstract: A method for producing a hydrogen storage alloy powder, characterized as comprising charging powders of raw materials and a plurality of balls into a pot of a ball mill, converting the atmosphere in the pot to a hydrogen atmosphere, and then subjecting the raw material powders to a mechanical alloying in the hydrogen atmosphere.

(57) 要約:

水素吸蔵合金粉末を製造するに当り、原料粉末と複数のボールをボールミルのポットに投入し、次いでポット内を水素雰囲気に保持してメカニカルアロイングを行う。

## 明 細 書

## 水素吸蔵合金粉末およびその製造方法

## 発明の分野

- 5 本発明は水素吸蔵合金粉末およびその製造方法に関する。

## 背景技術

従来、水素吸蔵合金粉末は、溶解、鑄造、熱処理、粉碎、分級といった諸工程を経て製造され、活性化処理を行った後使用される。

- 10 しかしながら従来の水素吸蔵合金粉末は、多くの時間と熱量を必要とする活性化処理を施されたものであるから、それに応じて生産コストが高い、という問題があった。

- また水素吸蔵合金粉末は、一般に、その粒径が $100\mu\text{m}$ 以下、といった微細粉末状態で使用されるため大気中において酸化され易く、この酸化を防ぐためには水素吸蔵合金粉末を不活性雰囲気中に保持して、そこで取扱わなければならないが、これは取扱い作業性の悪化を招来する。

## 発明の開示

- 20 本発明は、独特のメカニカルアロイングを適用することによって、従来の活性化処理を行わなくても優れたPCT特性を有すると共に大気中での取扱いを支障なく行い得るようにした水素吸蔵合金粉末を得ることができる製造方法を提供することを目的とする。

前記目的を達成するため本発明によれば、原料粉末をボールミルに投入し、次いで水素雰囲気下でメカニカルアロイングを行う水素吸蔵合金粉末の製造方法が提供される。

- 25 水素吸蔵合金粉末を水素化する場合、製造後、最初の水素化過程で最も多くの時間と熱量とを必要とする。そのため、従来の活性化処理が問題となる。

本発明においては、水素雰囲気下でメカニカルアロイングを行うので、製造後の水素吸蔵合金粉末は多量の金属水素化物を含む、つまり、従来の活性化処理における最初の水素化過程を経たことになる。そこで、真空中または水素雰囲気中にて脱水素化熱処理を行うと、金属水素化物から水素が離脱し、その離脱水素の

粒子間移動によって、水素化されていなかった水素吸蔵合金粉末も同時に活性化される。これにより、十分に活性化された水素吸蔵合金粉末を得ることができ、この水素吸蔵合金粉末は優れたPCT特性を有する。

- 5      その上、多量の金属水素化物を含む水素吸蔵合金粉末は、それを含まない水素吸蔵合金粉末に比べて安定であるから大気中にて取扱っても酸化等によるPCT特性への悪影響は大いに抑制される。

- 10     また本発明によれば、原料粉末をボールミルのポットに投入し、次いで前記ポットに水素を充填してメカニカルアロイングを行い、そのメカニカルアロイングの中間段階で前記ポットに水素の再充填を行う水素吸蔵合金粉末の製造方法が提供される。

この方法によれば、水素吸蔵合金粉末を十分に水素化することができる。

本発明は、活性化処理を行わなくても、速い水素化速度および脱水素化速度を有し、また熱力学特性を改善された水素吸蔵合金粉末を提供することを目的とする。

- 15     前記目的を達成するため本発明によれば、 $2.1 \text{ wt} \% \leq \text{Ni} \leq 47.2 \text{ wt} \%$ 、 $0.1 \text{ wt} \% \leq \text{Al} \leq 16.3 \text{ wt} \%$ および残部Mgよりなり、前記Alは、Ti、V、Mn、Fe、ZrおよびCuから選択される少なくとも一種の合金元素であり、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒内および粒界に、平均粒径dが $d \leq 20 \text{ nm}$ の複数の微小粒子がそれぞれ分散している水素吸蔵合金粉末が提供される。なお、粒径dとは、顕微鏡組織図（または金属組織を示す顕微鏡写真）において微小粒子の最長部分の長さを言う。これは、Mg結晶粒等についても同じである。

- 25     前記微小粒子は、Mg-Ni系合金成分に前記合金元素Alを添加し、メカニカルアロイングを行うことによって生成されたものであって、安定して存在し、水素吸放出過程において粒子の粗大化もみられない。

このような微小粒子は、水素吸蔵過程において、水素分子のMg結晶粒表面への吸着およびその吸着された水素分子の水素原子への解離をそれぞれ促進する作用を有する。またMg結晶粒内においてMgおよび微小粒子間に発生した原子面間隔の差に起因して、微小粒子の界面領域には弾性ひずみ場が生じ、そこはエネ

ル的に高い高活性領域となる。このような高活性領域がMg結晶粒内に複数存在することから不活性なMg相が活性化され、水素原子のMg結晶粒内への拡散が促進される。このようにして水素化速度が速められる。

一方、水素放出過程においては、前記高活性領域の存在に起因して水素原子の  
5 Mg結晶粒表面への拡散が促進され、また微小粒子が水素原子の結合による水素分子の生成およびMg結晶粒表面からの水素分子の離脱をそれぞれ促進する。このようにして脱水素化速度が速められる。

またMg結晶粒内に平均粒径 $d$ が $d \leq 20 \text{ nm}$ の微小粒子が分散した金属組織は、ナノ複合組織であるため水素化合物 $\text{MgH}_2$ の構造安定性が抑制される。つまり、この合金においては、 $\text{MgH}_2$ に対する熱力学特性が改善され、その水素解  
10 離温度の低下が達成される。

Ni含有量は、Mg-Ni系合金に水素吸蔵合金としての機能を持たせるために前記のように設定される。Ni含有量が $\text{Ni} < 2.1 \text{ wt} \%$ では前記機能が減退し、一方、 $\text{Ni} > 47.2 \text{ wt} \%$ ではマトリックス全体が主として $\text{Mg}_2\text{Ni}$   
15 より構成されるため前記ナノ複合組織を得ることができない。

また合金元素AEの含有量が $\text{AE} < 0.1 \text{ wt} \%$ では微小粒子の生成量が不十分となり、一方、 $\text{AE} > 16.3 \text{ wt} \%$ では微小粒子の粗大化を招来するため粉末の水素吸放出特性が損われる。合金元素AEの含有量は、好ましくは $\text{AE} \leq 5.5 \text{ wt} \%$ である。

20 本発明は前記構成の水素吸蔵合金粉末を容易に得ることが可能な製造方法を提供することを目的とする。

前記目的を達成するため本発明によれば、Ni粉末と、Ti、V、Mn、Fe、ZrおよびCuから選択される少なくとも一種の合金元素AEよりなるAE粉末と、Mg粉末とを、合金組成が $2.1 \text{ wt} \% \leq \text{Ni} \leq 47.2 \text{ wt} \%$ 、 $0.1 \text{ wt} \% \leq \text{AE} \leq 16.3 \text{ wt} \%$ および残部Mgよりなるように秤量し、次いでそれ  
25 らNi粉末、AE粉末およびMg粉末をボールミルに投入してメカニカルアロイングを行う水素吸蔵合金粉末の製造方法が提供される。

前記条件下でボールミルによるメカニカルアロイングを行うことによって、前記ナノ複合組織を持つ水素吸蔵合金粉末を容易に得ることができる。

本発明は、活性化処理を行わなくても、速い水素化速度および脱水素化速度を有し、また熱力学特性および耐久性を改善された水素吸蔵合金粉末を提供することを目的とする。

前記目的を達成するため本発明によれば、 $0.1 \text{ wt} \% \leq A E \leq 2.0 \text{ wt} \%$ および残部Mgよりなり、前記AEは、Ti、V、MnおよびFeから選択される少なくとも一種の合金元素であり、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径Dが $D \leq 500 \text{ nm}$ であって、それらMg結晶粒内および粒界に、平均粒径dが $d \leq 20 \text{ nm}$ の複数の微小粒子が分散している水素吸蔵合金粉末が提供される。なお、Mg結晶粒の粒径とは、顕微鏡組織図（または金属組織を示す顕微鏡写真）におけるMg結晶粒の最長部分の長さを言い、その平均値がMg結晶粒の平均粒径Dである。また微小粒子の粒径dも同様にその最長部分の長さを言う。

平均粒径Dが $D \leq 500 \text{ nm}$ のMg結晶粒内および粒界に、平均粒径dが $d \leq 20 \text{ nm}$ の複数の微小粒子が分散した金属組織はナノ複合組織であり、このような組織は、Mg粉末に合金元素AEよりなる前記特定量のAE粉末を添加し、水素雰囲気中でのメカニカルロイニングおよびそれに次ぐ真空中または水素雰囲気中での脱水素化熱処理を行うことによって形成される。微小粒子は安定して存在し、また300℃前、後での水素吸、放出過程において粗大化することもないもので、これによりMg結晶粒の粗大化も抑制される。つまり、ナノ複合組織が長期に亘り存続する。

このようなナノ複合組織において、微小粒子は、水素吸蔵過程では、水素分子のMg結晶粒表面への吸着およびその吸着された水素分子の水素原子への解離をそれぞれ促進する作用を有する。またMg結晶粒内においてMgおよび微小粒子間に発生した原子間隔の差に起因して、微小粒子の界面領域には弾性ひずみ場が生じ、そこはエネルギー的に高い高活性領域となる。このような高活性領域がMg結晶粒内に複数存在することから不活性なMg相が活性化され、水素原子のMg結晶粒内への拡散が促進される。このようにして水素化速度が速められる。またMg含有量が $Mg > 80 \text{ wt} \%$ であることから、水素吸蔵量は略6wt%、またはそれ以上に高められる。

一方、水素放出過程では、前記高活性領域の存在に起因して水素原子のMg結晶粒表面への拡散が促進され、また微小粒子が水素原子の結合による水素分子の生成およびMg結晶粒表面からの水素分子の離脱をそれぞれ促進する。このようにして脱水素化速度が速められる。

- 5      このように優れた水素化速度および脱水素化速度は、ナノ複合組織の存続に伴い長期に亘って維持され、したがって、この水素吸蔵合金は優秀な耐久性を有する。

- またナノ複合組織においては、水素化物 $MgH_2$ の構造安定性が抑制される。つまり、この合金においては、 $MgH_2$ に対する熱力学特性が改善され、その水素解離温度の低下が達成される。
- 10

ただし、合金元素A Eの含有量が $A E < 0.1 \text{ wt} \%$ では微小粒子の生成量が不十分となり、一方、 $A E > 20 \text{ wt} \%$ ではマトリックスの $V_f$ （体積分率）が減少するため前記のような高い水素吸蔵量を得ることができなくなる。

- 本発明は、速い水素化速度および高い水素吸蔵量を有し、その上、脱水素化速度も速い、といった特性を有する水素吸蔵合金粉末を活性化処理無しで得ることができ、またその水素吸蔵合金粉末の熱力学特性および耐久性を改善し得るようにした前記製造方法を提供することを目的とする。
- 15

- 前記目的を達成するため本発明によれば、Ti、V、Mn、FeおよびNiから選択される少なくとも一種の合金元素A EよりなるA E粉末と、Mg粉末とを、合金組成が $0.1 \text{ wt} \% \leq A E \leq 20 \text{ wt} \%$ および残部Mgよりなるように秤量し、次いでそれらA E粉末およびMg粉末をボールミルに投入して水素雰囲気下でメカニカルアロイングを行い、その後、真空中および水素雰囲気中の一方にて、脱水素化熱処理を行うことにより、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径Dが $D \leq 500 \text{ nm}$ であって、それらMg結晶粒内および粒界に、平均粒径dが $d \leq 20 \text{ nm}$ の複数の微小粒子が分散している水素吸蔵合金粉末を得る製造方法が提供される。なお、Mg結晶粒の粒径とは、顕微鏡組織図（または金属組織を示す顕微鏡写真）におけるMg結晶粒の最長部分の長さを言い、その平均値がMg結晶粒の平均粒径Dである。また微小粒子の粒径dも同様にその最長部分の長さを言う。
- 20
- 25

前記のように、水素雰囲気中でのメカニカルアロイングおよびそれに次ぐ真空中または水素雰囲気中での脱水素化熱処理を行うことによって、平均粒径Dが $D \leq 500 \text{ nm}$ のMg結晶粒内および粒界に、平均粒径dが $d \leq 20 \text{ nm}$ の複数の微小粒子が分散した金属組織、つまりナノ複合組織を持つ前記水素吸蔵合金粉末を容易に得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は例(1)のX線回折図、図2は図1の照合図、図3は例(1)の水素吸蔵量測定における経過時間と温度および圧力との関係を示すグラフ、図4は例(1)の顕微鏡組織図、図5は例(1)、(02)のPCT曲線を示す図、図6は例(2)に関するTG-DTAの結果を示すグラフ、図7は例(04)に関するTG-DTAの結果を示すグラフ、図8は例(2)に関するTMAの結果を示すグラフ、図9は例(04)に関するTMAの結果を示すグラフ、図10は例(2)、(03)のPCT曲線を示す図、図11は例(2)に関する水素吸蔵特性を示すグラフ、図12は例(2)、(03)、(04)に関する水素放出特性を示すグラフ、図13は例(2)、(04)に関するPCT曲線を示す図、図14は例(3)の顕微鏡組織図、図15は例(3)、(05)に関する水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフ、図16は例(3)、(05)に関する脱水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフ、図17は例(3)に関するPCT曲線を示す図、図18は例(06)の顕微鏡組織の要部を示す図、図19は例(3)、(06)に関する脱水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフ、図20は図19の要部拡大図、図21は、メカニカルアロイングによる水素吸蔵合金粉末の顕微鏡組織図、図22は図21、22矢示部の拡大図、図23は例(4)の顕微鏡組織図、図24は例(4)、(07)、(08)に関する水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフ、図25は例(4)、(07)、(08)に関する脱水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフ、図26は例(5)、(6)に関する水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフ、図27は例(4)～(6)に関する脱水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフ、図28は例(5)に関するPCT曲線を示す図、図29は例(6)に関するPCT

T曲線を示す図、図30は例(7)、(010)に関する水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフ、図31は例(7)、(010)に関する脱水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフである。発明を実施するための最良の形態

## 5 〔実施例I〕

水素吸蔵合金粉末の製造に当っては、原料粉末をボールミルに投入し、次いで水素雰囲気下でメカニカルアロイングを行うものである。

この方法で、水素化率Aが $A \geq 50\%$ である水素吸蔵合金粉末を得る。この水素化率Aは、メカニカルアロイング後の水素吸蔵合金粉末の水素吸蔵量をBwt %とし、またその水素吸蔵合金粉末の全ての水素化可能金属元素が水素化したときの水素吸蔵量をCwt %とする、 $A = (B/C) \times 100 (\%)$ と表わされる。前記のように水素化率Aが $A \geq 50\%$ である水素吸蔵合金粉末は大気中において安定しているので、大気中での取扱いが可能である。この場合、水素化されていない粒子は大気に曝されると、酸化により発熱するが、前記のような水素化率Aを有する水素吸蔵合金粉末においては前記発熱によるPCT特性への悪影響は回避される。

メカニカルアロイングにおいては、ボールミルの回転速度を制御して、ポット内に重力加速度の5倍以上、20倍以下の加速度を発生させる。これにより原料粉末を十分に粉砕圧着して、それらを合金化すると共にその合金の金属組織をnmサイズに微細化することができる。この微細化には、雰囲気を作る水素も貢献する。ただし、前記加速度が重力加速度の5倍未満では水素化が十分に進行せず、一方、20倍を超えると、合金粉末同士が団結して良好な粉末状態を保てなくなり、また水素化も進行しない。

メカニカルアロイング後の水素吸蔵合金粉末には、温度 $t$ を $80^\circ\text{C} \leq t \leq 450^\circ\text{C}$ に、また時間 $h$ を $0.5 \text{ 時間} \leq h \leq 10 \text{ 時間}$ にそれぞれ設定した脱水素化熱処理が施される。この時の雰囲気は真空または水素雰囲気であることが好ましい。この脱水素化熱処理は、前記のように水素吸蔵合金粉末の活性化に寄与する。ただし、前記雰囲気、温度および時間に関する条件が満たされない場合には水素吸蔵合金粉末の高度な活性化は望めない。

また脱水素化熱処理による水素吸蔵合金粉末の活性化を迅速に行うためにはメカニカルアロイング後の水素吸蔵合金粉末の水素化率Aが $A \geq 50\%$ であることが好ましい。

- さらに脱水素化処理による水素吸蔵合金粉末の活性化には、マトリックスを構成する複数の金属結晶粒の平均粒径Dも関与し、その活性化を十分に行うためには、平均粒径Dは $100\text{ nm} \leq D \leq 500\text{ nm}$ 、好ましくは $100\text{ nm} \leq D \leq 300\text{ nm}$ である。つまり、粉末中にナノ組織が現出していることが望ましい。このナノ組織はメカニカルアロイングにて現出し脱水素化処理後も存在していることが必要である。なお、金属結晶粒の粒径とは、顕微鏡組織図（または金属組織を示す顕微鏡写真）における金属結晶粒の最長部分の長さを言う。

- また脱水素化処理後において、水素吸蔵合金粉末の粒径 $d_0$ は $0.1\text{ }\mu\text{m} \leq d_0 \leq 200\text{ }\mu\text{m}$ であることが望ましい。粒径 $d_0$ が $d_0 < 0.1\text{ }\mu\text{m}$ では合金粉末が極めて容易に酸素や水分と反応するため大気中で取り扱うことが困難となる。一方、 $d_0 > 200\text{ }\mu\text{m}$ では粉末の比表面積が小さくなるため水素吸放出速度が低下する。

- この種の水素吸蔵合金粉末にはMg合金粉末が該当し、そのMg合金粉末は、 $0.1\text{ wt}\% \leq A_E \leq 20\text{ wt}\%$ および残部Mgよりなり、その $A_E$ はTi, V, Mn, Fe, Ni, CuおよびAlから選択される少なくとも一種の合金元素である、といった組成を有する。ただし、合金元素 $A_E$ の含有量が $A_E < 0.1\text{ wt}\%$ ではMgの結晶粒内および粒界に存在する微小粒子の生成量が不十分となり、優れた水素吸放出特性が得られない。一方、 $A_E > 20\text{ wt}\%$ ではマトリックスのVf（体積分率）が減少するため6wt%以上の高い水素吸蔵量を得ることができなくなる。

以下、具体例について説明する。

- 〔I〕 メカニカルアロイングによる水素吸蔵合金の製造

純度がそれぞれ99%であり、且つ粒径がそれぞれ $200\text{ }\mu\text{m}$ （75メッシュ）よりも小であるMg粉末、Ni粉末およびFe粉末を、水素吸蔵合金の組成が $\text{Mg}_{93.2}\text{Ni}_{4.6}\text{Fe}_{2.2}$ （数値の単位はwt%）となるように秤量して、合計2.5gの混合粉末を得た。この混合粉末を遊星型ボールミル（Furitsch 製、P-5）

- の容量 80 ml のボット (J I S S U S 3 1 6 製) に直径 10 mm のボール (J I S S U S 3 1 6 製) 18 個と共に入れ、ボット内が  $10^{-3}$  Torr となるまで真空引きを行った。真空引き後、ボット内に 1 MPa の水素加圧を施し、ボット回転数 780 rpm、ディスク回転数 360 rpm、処理時間 9 時間の条件でメカニカルアロイングを行った。このメカニカルアロイング中において、ボット内には重力加速度の 9 倍の加速度が発生していた。メカニカルアロイング後、大気中で、2.3 g の水素吸蔵合金粉末を採集した。この粉末の粒径は  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下であった。これを例 (1) とする。

〔II〕例 (1) に関する考察

- 10 (a) 例 (1) の定性分析を X 線回折法により行ったところ、図 1 の結果を得た。図 2 は図 1 の照合図であり、この図 2 より、例 (1) における Mg、Ni および Fe の存在が確認され、また金属水素化物である  $\text{MgH}_2$  の生成が認められた。

- (b) PCT 装置 (J I S H 7 2 0 1 参照) を用いて例 (1) の水素吸蔵量を  
15 測定したところ、図 3 に示すように、例 (1) の水素吸蔵量 B は  $B \approx 5.34\text{ wt}\%$  であることが判明した。この例 (1) の全ての Mg が水素化したときの水素吸蔵量 C は  $C \approx 7.08\text{ wt}\%$  であることから、例 (1) の水素化率 A は  $A \approx 75\%$  となる。

- 水素化されていない粒子は大気に曝されると、酸化により発熱するが、水素化  
20 率 A が  $A \geq 50\%$  である水素吸蔵合金粉末においては前記発熱による PCT 特性への悪影響は回避される。

- (c) 例 (1) に、真空中 ( $10^{-3}$  Torr)、 $350^\circ\text{C}$ 、2 時間の条件で脱水素化熱処理を施した。例 (1) の粉末粒径  $d_0$  は  $d_0 \leq 200\text{ }\mu\text{m}$  であり、またマトリックスを構成する複数の Mg 結晶粒の平均粒径 D は  $D = 330\text{ nm}$  であるこ  
25 とが判明した。

図 4 は、例 (1) の顕微鏡組織図であり、Mg 結晶粒の粒径 D が  $D \approx 357\text{ nm}$  であることが判る。また、この Mg 結晶粒の内部には平均粒径  $20\text{ nm}$  以下の微小粒子が多数存在していた。

- (d) 比較のため、前記メカニカルアロイングにおける水素雰囲気アルゴン

雰囲気に変更した、という要件以外の製造諸要件を、例（１）の製造諸要件と同一に設定して水素吸蔵合金粉末の例（０１）を得た。

- ところが、この例（０１）は、その粒径 $d_0$ が $d_0 \leq 4.5 \mu\text{m}$ であるにもかかわらず水素化していないため採集中に大気に触れると、大気中の酸素を吸着して発熱反応を生じ、また一部の粒子が発火した。このような例（０１）は水素吸蔵合金粉末として使用することはできない。

そこで、ボールミリング後の採集をグローブボックス内で行うことにより、比較例としての水素吸蔵合金粉末である例（０２）を得た。この例（０２）には、当然のことではあるが、水素化物 $\text{MgH}_2$ は含まれていない。

- 例（０２）に次のような活性化処理を施した。この処理は、真空引き後 $350^\circ\text{C}$ 、５時間の加熱を行い、次いで $1\text{ MPa}$ の水素加圧を１０時間行い、この加熱および水素加圧を１サイクルとして１０サイクル繰返す、といった方法で行われた。２サイクル目からの加熱は脱水素化のためである。

- （ｅ）例（１）、（０２）について、容積法による圧力－組成等温線（PCT曲線）測定法（JISH 7201）に規定された真空原点法に則って、 $305^\circ\text{C}$ にて水素放出試験を行ったところ、図５の結果を得た。図５から明かなように例（１）は優れたPCT特性を有し、 $1\text{ MPa}$ までの水素加圧で $7\text{ wt}\%$ という高い水素吸蔵量を持つ。

- 例（０２）は前記のような長時間に亘る活性化処理を施されているにも拘らず、例（１）に比べてPCT特性が大幅に劣る。これは、一般的な活性化処理では加圧水素圧力を $4\sim 6\text{ MPa}$ に設定しているにも拘らず、前記活性化処理では加圧水素圧力を $1\text{ MPa}$ に設定したので十分な活性化が行われなかったことに因る、と考えられる。

- 図５の結果より、例（１）は、タンクに充填して脱水素化熱処理を行い、 $1\text{ MPa}$ 以下の加圧水素圧力で使用することが可能である。このように、加圧水素圧力が $1\text{ MPa}$ 以下であると、充填用タンクの設計自由度が大きくなる、といった利点がある。またプラトー領域も非常に平坦であることから $0.1\sim 1\text{ MPa}$ の水素圧力範囲で略 $7\text{ wt}\%$ の水素を吸蔵・放出することが可能である。

これに対して例（０２）は、加圧水素圧力が $4\sim 6\text{ MPa}$ 必要とされるため、

タンクは高圧対応タイプとなり、タンク形状、構成材の肉厚等に大きな制約を受け、これに伴う重量増加も非常に大きくなる。仮に、予め、別の高圧容器で活性化を行った場合、例（０２）は活性化状態となっているため、大気中でタンクに充填することは不可能である。またタンク内の水素加圧雰囲気を考慮すると、蓋

5 体をタンク本体に溶接することが必要である。そこで、粉末充填・溶接作業を全て不活性雰囲気中で行うことが考えられるが、これは現実的ではない。その上、例（０２）の量が数１０kg レベルになると前記作業は著しく困難になると考えられる。

この実施例Ⅰによれば、水素雰囲気下でのメカニカルアロイングと脱水素化熱

10 処理との組合せによって、Mg濃度の高い難活性化粉末、例えばMg合金粉末に関しても容易に活性化を完遂し、また大気中での取扱いが可能な水素吸蔵合金粉末を得ることができる。

#### 〔実施例Ⅱ〕

水素吸蔵合金粉末の製造に当っては、原料粉末をボールミルのポットに投入し、

15 次いでポットに水素を充填してメカニカルアロイングを行い、そのメカニカルアロイングの中間段階でポットに水素の再充填を行うものである。

この方法で、水素化率Aが $A \geq 50\%$ である水素吸蔵合金粉末を得る。この水素化率Aの求め方は、実施例Ⅰで述べた通りである。

前記のように水素化率Aが $A \geq 50\%$ である水素吸蔵合金粉末は大気中において安定しているので、大気中での取扱いが可能である。この場合、水素化されていない粒子は大気に曝されると、酸化により発熱するが、前記のような水素化率Aを有する水素吸蔵合金粉末においては前記発熱によるPCT特性への悪影響は回避される。

20

メカニカルアロイング後の水素吸蔵合金粉末には、水素雰囲気中にて温度 $t$ を

25  $80^\circ\text{C} \leq t \leq 450^\circ\text{C}$ に、また時間 $h$ を $0.5 \text{時間} \leq h \leq 10 \text{時間}$ にそれぞれ設定した脱水素化熱処理が施される。この脱水素化熱処理は、前記のように水素吸蔵合金粉末の活性化に寄与する。ただし、前記温度および時間に関する条件が満たされない場合には水素吸蔵合金粉末の高度な活性化は望めない。

前記方法によって得られた水素吸蔵合金粉末における金属水素化物は、実施例

I の例（１）における水素化物に比べて不安定な状態（固溶相に近い状態）で存在するため、真空状態を現出させなくとも、一定圧力以下の水素雰囲気中での加熱によって容易に水素を放出する。この水素雰囲気圧力は加熱温度条件によって決定される。勿論、真空中での脱水素化熱処理も可能である。

- 5      また脱水素化熱処理による水素吸蔵合金粉末の活性化を迅速に行うためにはメカニカルアロイング後の水素吸蔵合金粉末の水素化率Aが $A \geq 50\%$ であることが好ましい。

さらに脱水素化熱処理による水素吸蔵合金粉末の活性化には、マトリックスを構成する複数の金属結晶粒の平均粒径Dも関与し、その活性化を十分に行うため  
10      には、平均粒径Dは $100\text{ nm} \leq D \leq 500\text{ nm}$ 、好ましくは $100\text{ nm} \leq D \leq 300\text{ nm}$ である。つまり、粉末中にナノ組織が現出していることが望ましい。このナノ組織はメカニカルアロイングにて現出し、且つ脱水素化処理後も存在していることが必要である。なお、金属結晶粒の粒径に関する定義は、実施例Iのそれと同じである。

- 15      また水素吸蔵合金粉末の水素放出（水素吸蔵）による体積変化率Fは $F \leq 17.5\%$ であることが好ましい。

前記メカニカルアロイング後の水素吸蔵合金粉末に吸蔵された水素には、結晶粒内に在って安定な金属水素化物を形成しているものと、粒界領域に固溶状態で存在しているものとが含まれ、水素放出時には後者の不安定な粒界水素が、先ず  
20      低い温度にて放出され、次いで粒内水素が放出される、と考えられる。したがって、この水素吸蔵合金粉末の体積変化率Fは、安定な金属水素化物を形成している水素のみを持つものの体積変化率Fに比べて小さく、 $F \leq 17.5\%$ であれば前記粒界水素の存在によって低い温度での水素放出が現出するので、脱水素化熱処理はより容易となり、真空ポンプによる真空引きは不要となる。

- 25      また脱水素化熱処理後において、水素吸蔵合金粉末の粒径 $d_0$ は $0.1\text{ }\mu\text{m} \leq d_0 \leq 200\text{ }\mu\text{m}$ であることが望ましい。粒径 $d_0$ が $d_0 < 0.1\text{ }\mu\text{m}$ では合金粉末が極めて容易に酸素や水分と反応するため大気中で取り扱うことが困難となる。一方、 $d_0 > 200\text{ }\mu\text{m}$ では粉末の比表面積が小さくなるため、水素吸放出速度が低下する。

- この種の水素吸蔵合金粉末にはMg合金粉末が該当し、そのMg合金粉末は、  
 $0.26 \text{ wt} \% \leq A E \leq 1.2 \text{ wt} \%$  および残部Mgよりなり、そのAEはTi、  
 V、Mn、Fe、Ni、CuおよびAlから選択される少なくとも一種の合金元  
 素である、といった組成を有する。ただし、合金元素AEの含有量が $A E < 0.26 \text{ wt} \%$   
 5  $2.6 \text{ wt} \%$  では水素中でメカニカルアロイングを行っても十分な水素化が進行せ  
 ず、水素化率が $A \geq 50 \%$ にならない。一方、 $A E > 1.2 \text{ wt} \%$  ではマトリッ  
 クスのVf（体積分率）が減少するため、 $6.6 \text{ wt} \%$  以上の高い水素吸蔵量を得ることができなくなる。

以下、具体例について説明する。

- 10 [I] メカニカルアロイングによる水素吸蔵合金の製造

- 純度がそれぞれ99%であり、且つ粒径がそれぞれ $200 \mu\text{m}$ （75メッシュ）  
 よりも小であるMg粉末、Ni粉末およびFe粉末を、水素吸蔵合金の組成が $Mg_{95.4}Ni_{3.5}Fe_{1.1}$ （数値の単位はwt%）となるように秤量して、合計3gの  
 混合粉末を得た。この混合粉末を遊星型ボールミル（Furitsch製、P-5）の容  
 15 量80mlのポット（JIS SUS316製）に直径10mmのボール（JIS SUS  
 SUS316製）18個と共に入れ、ポット内が $10^{-2} \text{ Torr}$  となるまで真空引きを  
 行った。真空引き後、ポット内に水素を充填して1MPaの水素加圧を施し、ポ  
 ット回転数 780rpm、ディスク回転数 360rpm、処理時間10時間の条件  
 20 でメカニカルアロイングを行った。このメカニカルアロイング中に水素が粉末  
 に吸蔵されて減少するので、メカニカルアロイングを開始してから7時間経過後、  
 ポット内に水素を再充填して1MPaの水素加圧を施した。メカニカルアロイン  
 グ終了時にはポット内の水素圧力は、粉末による水素吸蔵によって約0.1MP  
 aに減少していた。メカニカルアロイング後、大気中で、2.8gの水素吸蔵合  
 金粉末を採集した。この粉末の粒径は $35 \mu\text{m}$ 以下であった。これを例（2）と  
 25 する。

比較のため、前記メカニカルアロイングにおける水素雰囲気アルゴン雰囲気  
 に変更し、またグローブボックス内で水素吸蔵合金粉末を採集したという要件以  
 外の製造諸要件を、例（2）の製造諸要件と同一に設定して水素吸蔵合金粉末を  
 得た。次いで、この水素吸蔵合金粉末に二種の活性化処理を施した。一種の処理

- は、真空引き後 350℃、5 時間の加熱を行い、次いで 1 MPa の水素加圧を 10 時間行い、この加熱および水素加圧を 1 サイクルとして 10 サイクル繰返す、という方法で行われ、この処理を経た水素化状態の水素吸蔵合金粉末を例 (03) とする。他の一種の処理は、真空引き後 370℃、5 時間の加熱を行い、次いで 5 MPa の水素加圧を 10 時間行い、この加熱および水素加圧を 1 サイクルとして 10 サイクル繰返す、という方法で行われ、この処理を経た水素化状態の水素吸蔵合金粉末を例 (04) とする。なお、両処理において、2 サイクル目からの加熱は脱水素化のためである。

〔Ⅱ〕例 (2) に関する考察

- 10 (a) 例 (2) の定性分析を X 線回折法により行ったところ、実施例 I の例 (1) と同様に Mg, Ni および Fe の存在が確認され、また金属水素化物である  $MgH_2$  の生成が認められた。

- (b) メカニカルアロイング後の例 (2) および活性化処理後の例 (04) について TG-DTA (示差熱重量分析) を行って、それらの水素放出開始温度と水素放出に伴う重量減少量、つまり水素吸蔵量を測定したところ、図 6、7 の結果を得た。

- 図 6 に示す例 (2) の場合、昇温速度 20℃/min において、約 250℃ から水素の放出が開始される、つまり、例 (2) の水素放出開始温度は 250℃ であり、その水素吸蔵量 B は重量減少量から換算して  $B \approx 5.49 \text{ wt} \%$  であることが判明した。この例 (2) の全ての Mg が水素化したときの水素吸蔵量 C は  $C \approx 7.25 \text{ wt} \%$  であることから例 (2) の水素化率 A は  $A \approx 76 \%$  となる。

- 図 7 に示す例 (04) の場合、昇温速度 20℃/min において、約 390℃ から水素の放出が開始される、つまり例 (04) の水素放出開始温度は 390℃ であり、その水素吸蔵量は重量減少量から換算して約 6.70 wt % であることが判明した。このように水素吸蔵量が多いのは前記高温、長時間、高圧活性化処理による。

例 (2) と例 (04) の最も顕著な相異点は水素放出開始温度にあり、例 (2) の水素放出開始温度は例 (04) のそれに比べて 140℃ 低くなっている。このことから、例 (2) の Mg 水素化物は例 (04) のそれに比べて不安定な状態に

あることが判る。

(c) メカニカルアロイング後の例(2)および活性化処理後の例(04)についてTMA(示差膨脹分析)を行って、それらの、水素放出に伴う体積変化率Fを測定したところ、図8、9の結果を得た。

- 5 図8から例(2)の体積変化率Fは $F \approx 8.867\%$ であり、また図9から例(04)のそれは $F \approx 26.39\%$ であることが判る。

前記のように、例(2)の水素吸蔵量は $5.49\text{wt}\%$ であり、また例(04)のそれは $6.70\text{wt}\%$ であるから両水素吸蔵量の比は $6.70/5.49 \approx 1.22$ となるが、体積変化率の比は $26.39/8.867 \approx 2.98$ となる。例

- 10 (2)および例(04)における水素吸蔵状態が略同じであれば、体積変化率の比は水素吸蔵量の比と略等しくなるはずであるが、前記のように大きく異なるのは、例(2)は例(04)とは異なった水素吸蔵状態を有する、つまり前記のように粒界に存在する水素を持つものと考えられる。

- (d) 例(2)に脱水素化熱処理を施すべく、それを $350^\circ\text{C}$ に加熱して水素  
15 を放出させ、水素雰囲気圧力が $0.1\text{MPa}$ になるまで $350^\circ\text{C}$ の加熱状態を保持した。この処理時間は約0.5時間であって、この間に吸蔵水素の99%が放出された。例(2)の粒径 $d_0$ は $d_0 \leq 30\mu\text{m}$ であり、またマトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径Dは $D = 300\text{nm}$ であることが判明した。また、このMg結晶粒の内部には平均粒径 $20\text{nm}$ 以下の微小粒子が多数存在し  
20 ていた。

- 次に例(2)および前記例(03)について、容積法による圧力-組成等温線(PCT曲線)測定法(JISH7201)に規定された真空原点法に則って、  
280℃にて水素放出試験を行ったところ、図10の結果を得た。図10から明  
らかなように例(2)は優れたPCT特性を有し、 $1\text{MPa}$ までの水素加圧で7.  
25  $15\text{wt}\%$ という高い水素吸蔵量を持つ。

例(03)は前記のような長時間に亘る活性化処理を施されているにも拘らず、例(2)に比べてPCT特性が大幅に劣る。これは、実施例Iで述べたと同様に活性化処理での加圧水素圧力を $1\text{MPa}$ に設定したので十分な活性化が行われなかったことに因ると考えられる。

- 図10の結果より、例(2)は、タンクに充填して真空引きを行うことなく脱水素化熱処理を行い、1 MPa以下の加圧水素圧力で使用することが可能である。このように、加圧水素圧力が1 MPa以下であると、充填用タンクの設計自由度が大きくなる、といった利点がある。またプラトー領域も非常に平坦であること
- 5 から0.1～1 MPaの水素圧力範囲で7 wt %以上の水素を吸蔵・放出することが可能である。これに対し、例(03)、(04)については実施例Iで例(02)について述べたと同様の不具合がある。

- 図11は、例(2)に関する水素吸蔵速度の温度依存性を示す。このデータは、吸蔵温度を50℃～300℃において所定の温度に保持し、真空状態から1.0
- 10 MPaの水素加圧を行って得られたものである。図11より、例(2)は50℃においても水素を吸蔵するが、150℃以上において優れた水素吸蔵速度を有することが判る。

- 図12は、例(2)、例(03)、例(04)およびボールミリングを経ていない純Mg粉末(ただし、活性化処理と水素化を行った粉末である)に関する水素
- 15 放出速度を示す。このデータは、放出温度300℃、初期水素圧力0.03 MPaにて得られたものである。図12より、例(2)は他のものに比べて優れた水素放出特性を有することが判る。

- 図13は、例(2)、および例(04)に関するPCT特性測定結果を示す。このデータは、前記同様の測定法(JISH 7201)に則り305℃にて水素放
- 20 出試験を行って得られたものである。図13より、黒四角の点で示す例(2)は、黒丸の点で示す例(04)に比べて、優れた水素吸蔵量および平衡解離圧を有することが判る。また図13において、白三角の点は、吸蔵・放出を1サイクルとし、これを1000サイクル繰返し行った後の例(2)に関するPCT特性を示す。例(2)は1000サイクル後も初期状態と略同じPCT特性を有し、優れた
- 25 耐久性を持つことが判る。

この実施例IIによれば、燃料電池および水素自動車に供給する水素を貯蔵することを目的とした、実用性の優れた水素吸蔵合金粉末(有効水素吸蔵量: 6.6 wt %以上)を得ることができる。また、この水素吸蔵合金粉末は、従来必要とされたタンク内での活性化処理(高圧水素加圧・真空引き)を必要としないので、

メカニカルアロイング後タンクに充填し、それをそのまま車載し、その車載状態で0.1～1.0 MPaの水素圧力下にて水素を一度放出させるだけで通常使用が可能となる。

〔実施例Ⅲ〕

5   〔A-1〕   メカニカルアロイングによる水素吸蔵合金粉末の製造

純度がそれぞれ99.9%であり、且つ粒径がそれぞれ200 μm（75メッシュ）よりも小であるMg粉末、Ni粉末およびFe粉末を、水素吸蔵合金の組成が $Mg_{93.3}Ni_{2.3}Fe_{4.4}$ （数値の単位はwt%）となるように秤量して、合計3gの混合粉末を得た。この混合粉末を遊星型ボールミル（Furitsch製、P-5）

- 10   の容量80mlのポット（JIS SUS316製）に直径10mmのボール（JIS SUS316製）18個と共に入れ、ポット内が10<sup>-3</sup>Torrとなるまで真空引きを行った。真空引き後、ポット内に1MPaの水素加圧を施し、ポット回転数780rpm、ディスク回転数360rpm、処理時間8時間の条件でメカニカルアロイングを行った。メカニカルアロイング後、グローブボックス内で2.3gの水素吸蔵合金粉末を採集した。この粉末の粒径は40 μm以下であった。これを例（3）とする。

〔A-2〕   鋳造法を用いた水素吸蔵合金粉末の製造

純度がそれぞれ99.9%であるMg粉末、Ni粉末およびFe粉末を、水素吸蔵合金の組成が $Mg_{93.3}Ni_{2.3}Fe_{4.4}$ （数値の単位はwt%）となるように秤

- 20   量し、次いでその秤量物を高周波溶解し、その後鋳造を行ってインゴットを得た。このインゴットをグローブボックス内で粉砕・分級して、粒径が50 μmよりも小である水素吸蔵合金粉末を得た。さらに、この粉末に活性化処理を施した。活性化処理に当っては、粉末を容器内に入れ、350℃にて、容器内を10<sup>-4</sup>Torrに真空引きし、次いで容器内に4MPaの水素加圧を施し、これを1サイクルとして10サイクル繰返し行った。このようにして得られた水素吸蔵合金粉末を例（05）とする。

〔A-3〕   金属組織の観察

例（3）について、透過電子顕微鏡および付属のEDX（エネルギー分散型X線回折）を用いて金属組織の観察を行ったところ、そのマトリックスは複数のMg

結晶粒より構成され、図14の顕微鏡組織図に示すように複数のMg結晶粒内(および粒界)には、平均粒径 $d$ が $d \leq 20 \text{ nm}$ の微小粒子がそれぞれ分散していることが判明した。

- 例(05)において、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径 $D$ は $D \leq 3 \mu\text{m}$ であって、Mg結晶粒内に微小粒子の存在は認められなかったが、その金属組織にはFeの偏析が認められた。

〔A-4〕 水素の吸蔵・放出特性およびPCT曲線

- 例(3)、(05)について、容積法による圧力-組成等温線(PCT曲線)測定法(JISH7201)に規定された真空原点法に則って、 $300^\circ\text{C}$ にて水素化速度試験および脱水素化速度試験をそれぞれ行った。なお、例(3)は、その製造過程において水素加圧下でのメカニカルアロイングを施されたことから少なくとも一部のMg相が $\text{MgH}_2$ 相となっているので、真空中にて、 $350^\circ\text{C}$ 、1時間の脱水素化熱処理を行った後試験に供された。

- 図15は、測定温度 $300^\circ\text{C}$ における水素化速度試験結果を示す。この試験においては、真空状態から $3.2 \text{ MPa}$ の高圧水素加圧を行った。例(3)と例(05)は同一組成( $\text{Mg}_{99.3}\text{Ni}_{1.3}\text{Fe}_{0.4}$ )であるにも拘らず、水素化速度に関し両者間には大きな差が生じており、例(3)は、水素導入後60秒間で5wt%以上の水素を吸蔵する、という優れた水素化特性を持つ。また例(3)は、最終的には6.5wt%以上の高水素吸蔵量を有する。

- 図16は、測定温度 $300^\circ\text{C}$ における脱水素化速度試験結果を示す。この場合、例(3)および例(05)の $300^\circ\text{C}$ におけるプラトー圧および装置の仕様上の制約から初期設定水素圧力は $0.03 \text{ MPa}$ であった。図16から明らかなように、例(3)においては、水素放出曲線の放出開始後の下り勾配が例(05)に比べて、極端に急であり、したがって例(3)は優れた脱水素化速度を有することが判る。なお、例(3)における水素放出量が約5.3wt%で一定となっているのは、水素の放出に伴い試料容器内の水素圧力が増加し、5.3wt%放出したところで平衡解離圧に達したためである。

図17は、例(3)に関するPCT測定結果としての水素放出曲線(PCT曲線)を示す。前述の、 $\text{MgH}_2$ に対する熱力学特性の改善から例(3)の水素解

離温度は従来の純Mgのそれに比べて約15℃低下していることが判明した。

〔B-1〕 鋳造法およびメカニカルアロイングの併用による水素吸蔵合金粉末の製造

- 純度がそれぞれ99.9%であるMg粉末およびNi粉末を、Mg<sub>2</sub>Ni組成  
5 となるように秤量し、次いでその秤量物を高周波溶解し、その後鋳造を行ってインゴットを得た。このインゴットを粗粉砕し、次いでその粗粉砕粉を用いて、前記〔A-1〕で述べた条件と同一条件でメカニカルアロイングを行い、その後グローブボックス内で水素吸蔵合金粉末を採集した。このようにして得られた水素吸蔵合金粉末を例(06)とする。

- 10 〔B-2〕 金属組織の観察

例(06)について、透過電子顕微鏡を用いて金属組織の観察を行った。図18は例(06)の顕微鏡組織の要部を示し、この図面において、マトリックスはMg<sub>2</sub>Ni結晶粒より構成され、その平均結晶粒径D<sub>2</sub>はD<sub>2</sub> ≤ 50 nmであった。ただし、Mg<sub>2</sub>Ni結晶粒内に微小粒子は存在しない。

- 15 〔B-3〕 水素の放出特性

例(06)に対して、前記〔A-4〕で述べた理由から真空中にて脱水素化熱処理を施し、次いで前記同様の真空原点法に則って、300℃にて脱水素化速度試験を行った。

- 図19は脱水素化速度試験結果を示し、また図20は図19における時間0～  
20 600秒までの拡大図である。両図には比較のため例(3)に関するデータ(図16も参照)も記載した。この場合、例(3)および例(06)の300℃におけるプラトー圧および装置の仕様上の制約から初期設定水素圧力は0.03 MPaであった。Mg<sub>2</sub>Ni合金はMg系水素吸蔵合金中最も速い脱水素化速度を有するが、図19、20から明らかなように、例(3)は、そのような例(06)  
25 に比べて格段に優れた脱水素化速度を有することが判る。

前記脱水素化熱処理は水素雰囲気中で行ってもよく、温度tは80℃ ≤ t ≤ 450℃に、また時間hは0.5時間 ≤ h ≤ 10時間に設定される。

実施例Ⅲによれば、活性化処理を行わなくても速い水素化速度と高い水素吸蔵量とを有し、その上、脱水素化速度も速い等、優れた実用性を有し、工業的応用

範囲の広い水素吸蔵合金粉末およびその水素吸蔵合金粉末を容易に得ることが可能な製造方法を提供することができる。

〔実施例Ⅳ〕

- 水素吸蔵合金粉末は、 $0.1\text{wt}\% \leq A \leq 2.0\text{wt}\%$  および残部Mgよりなる。  
5    Aには、Ti, V, MnおよびFeから選択される少なくとも一種の合金元素またはTi, V, Mn, FeおよびNiから選択される少なくとも一種の合金元素が該当する。また水素吸蔵合金粉末は、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径Dが $D \leq 500\text{nm}$  であって、それらMg結晶粒内に、平均粒径dが $d \leq 20\text{nm}$  の複数の微小粒子が分散している、といったナノ複合組織  
10    を有する。この微小粒子はMgの結晶粒界にも存在することがある。

- このような水素吸蔵合金粉末は、Ti, V, MnおよびFeから選択される少なくとも一種の合金元素AよりなるA粉末またはTi, V, Mn, FeおよびNiから選択される少なくとも一種の合金元素AよりなるA粉末と、Mg粉末とを、合金組成が $0.1\text{wt}\% \leq A \leq 2.0\text{wt}\%$  および残部Mgよりなる  
15    ように秤量し、次いでそれらA粉末およびMg粉末をボールミルに投入して水素雰囲気下でメカニカルアロイングを行い、その後、真空中または水素雰囲気中にて脱水素化熱処理を行う、といった方法を用いて製造される。

- メカニカルアロイングにより得られた水素吸蔵合金粉末の金属組織においては、最終的に前記ナノ複合組織を得べく、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒  
20    の平均粒径Dは $D \leq 300\text{nm}$  に、また複数のA結晶粒の平均粒径D1は $D1 \leq 800\text{nm}$  にそれぞれ規定される。これを満足すべく、メカニカルアロイングにおいては、ボールミルの回転速度を制御して、ポット内に重力加速度の5倍以上、20倍以下の加速度を発生させる。これによりA粉末とMg粉末とを十分に粉砕圧着して、それらを合金化すると共にその水素吸蔵合金粉末の金属組織を  
25    nmサイズに微細化することができる。この微細化には、雰囲気を作る水素も貢献する。

ただし、前記加速度が重力加速度の5倍未満では合金化が十分に進行せず、一方、20倍を超えると、合金粉末同士が団結して良好な粉末状態を保てなくなり、また金属組織が粗大化する。

脱水素化熱処理は、メカニカルアロイングにおいて生成されたMg水素化合物をMg単体に戻すと共に前記ナノ複合組織を得るために行われる。この処理は、真空中または水素雰囲気中にて、温度 $t$ を $80^{\circ}\text{C} \leq t \leq 450^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $330^{\circ}\text{C} \leq t \leq 380^{\circ}\text{C}$ に、また時間 $h$ を $0.5\text{時間} \leq h \leq 10\text{時間}$ 、好ましくは25時間 $\leq h \leq 5\text{時間}$ にそれぞれ設定して行われる。

このような雰囲気、温度および時間に関する条件および/または前記メカニカルアロイング後の金属組織上の条件が満たされない場合には前記のようなナノ複合組織を得ることができない。

以下、具体例について説明する。

#### 10 〔例-I〕

(A) メカニカルアロイングおよび脱水素化熱処理を適用した水素吸蔵合金粉末の製造

純度がそれぞれ99.9%であり、且つ粒径がそれぞれ75メッシュよりも小であるMg粉末およびV粉末を、水素吸蔵合金の組成が $\text{Mg}_{90}\text{V}_{10}$ （数値の単位はwt%，これは以下の化学式について同じである。）となるように秤量して、合計2.5gの混合粉末を得た。この混合粉末を遊星型ボールミル（Furitsch製、P-5）の容量80mlのポット（JIS SUS316製）に直径10mmのボール（JIS SUS316製）18個と共に入れ、ポット内が $10^{-3}\text{Torr}$ となるまで真空引きを行った。真空引き後、ポット内に1MPaの水素加圧を施し、ポット回転数 780rpm、ディスク回転数 360rpm、処理時間 9時間の条件でメカニカルアロイングを行った。この場合、ポット内には重力加速度の9倍の加速度が発生していた。メカニカルアロイング後、グローブボックス内で2.4gの水素吸蔵合金粉末を採取した。この粉末の粒径は $33\mu\text{m}$ 以下であった。

この水素吸蔵合金粉末について、透過電子顕微鏡（TEM）および付属のEDX（エネルギー分散型X線回折）を用いて金属組織の観察を行ったところ、図21、22の結果を得た。図21に示す合金粉末の顕微鏡組織において、複数のMg結晶粒の集合体であるマトリックスに複数のV結晶粒が略均一に分散していることが判る。この場合、Mg結晶粒の平均粒径 $D$ は $D=8\text{nm} (\leq 300\text{nm})$ であり、またV結晶粒の平均粒径 $D1$ は $D1=300\text{nm} (\leq 800\text{nm})$ であった。

次に水素吸蔵合金粉末に、真空中、 $350^{\circ}\text{C}$ 、3時間の条件で脱水素化熱処理を施した。この水素吸蔵合金粉末について、前記同様の方法で金属組織の観察を行ったところ、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径Dは $D=2000\text{ nm}$ であり、またそれらMg結晶粒内（および粒界）には、図23に示すように平均粒径dが $d\leq 15\text{ nm}$ の複数の微小粒子が分散していることが判明した。この水素吸蔵合金粉末を例（4）とする。

（B） 鋳造法および活性化処理を適用した水素吸蔵合金粉末の製造

純度がそれぞれ99.9%であるMg粉末およびV粉末を、水素吸蔵合金の組成が $\text{Mg}_{90}\text{V}_{10}$ となるように秤量し、次いでその秤量物を高周波溶解し、その後鋳込みを行ってインゴットを得た。このインゴットについて、金属組織の観察を行ったところ、VはMgに殆ど固溶せず、したがって相互に分離したMg相とV相とが観察された。次にインゴットをグローブボックス内で粉砕・分級して、粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ よりも小である水素吸蔵合金粉末を採取し、その後、この粉末に活性化処理を施した。これを例（07）とする。活性化処理は、粉末を入れた容器内を $350^{\circ}\text{C}$ 、 $10^{-4}\text{ Torr}$ に保持し、次いで容器内に4MPaの水素加圧を施し、これを1サイクルとして10サイクル繰返し行う、といった方法で行われた。

また前記同様の鋳造、粉砕・分級および活性化処理を前記同様に順次行って、 $\text{Mg}_{45.3}\text{Ni}_{54.7}$ といった組成を有し、粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ よりも小である水素吸蔵合金粉末を得た。これを例（08）とする。

20 （C） 水素の吸蔵・放出特性

例（4）および例（07）、（08）について、容積法による圧力-組成等温線（PCT曲線）測定法（JISH7201）に規定された真空原点法に則って、水素化速度試験および脱水素化速度試験をそれぞれ行った。

図24は測定温度 $300^{\circ}\text{C}$ における水素化速度試験結果を示す。この試験においては、真空状態から3.2MPaの高圧水素加圧を行った。例（4）と例（07）は同一組成（ $\text{Mg}_{90}\text{V}_{10}$ ）であるにも拘らず、水素化速度に関し両者間には大きな差が生じており、例（4）は、水素導入後100秒間で6wt%以上の水素を吸蔵する、という優れた水素化特性を持つ。また例（4）は、最終的には6.7wt%の高水素吸蔵量を有する。一方、例（08）を構成するMg合金は、従

来のMg合金中最も反応速度の速い合金系に属するが、このような例（08）に比べても例（4）の水素化特性は優れている。

- 図25は測定温度300℃における脱水素化速度試験結果を示す。この場合、例（4）および例（07）、（08）の300℃におけるプラトー圧および装置の仕様上の制約から初期設定水素圧力は0.03MPaであった。図25から明らかのように、例（4）においては、水素放出曲線の放出開始後の下り勾配が例（08）に比べて極端に急であり、したがって例（4）は優れた脱水素化速度を有することが判る。また例（07）の場合、前記初期設定水素圧力下では殆ど水素を放出せず、これは3600秒経過時点でも同じであった。なお、例（4）における水素放出量が約5wt%で一定となっているのは、水素の放出に伴い試料容器内の水素圧力が増加し、約5wt%放出したところで平衡解離圧に達したためである。

〔例-11〕

- 純度が99.9%のMg粉末3gを用いて〔例-I〕、（A）の場合と同一条件にて、メカニカルアロイングを行い、さらに例（05）と同様の活性化処理を行って水素吸蔵材粉末を得た。これを例（09）とする。この例（09）には、例（4）における微小粒子は存在しない。次に、例（09）について前記同様の方法で水素化速度試験を行ったところ、例（09）は水素導入後100秒間で3.0wt%以上の水素を吸蔵し、また最終的には7.4wt%といった高水素吸蔵量を有することが判明した。

- 前記のように水素吸蔵量の最大値が6.7wt%である例（4）および前記のような水素吸蔵量の最大値を持つ例（09）について次のようなサイクル試験を行った。即ち、例（4）等を入れた容器内を330℃、 $1.5 \times 10^{-3}$ Torrに保持し、次いで容器内に3MPaの水素加圧を60分間施して例（4）等に入水素を吸蔵させ、その後容器内を、それに真空引きを施して、 $1.5 \times 10^{-3}$ Torrに120分間保持し、この間に例（4）等から吸蔵水素を放出させる、といった作業を1サイクルとして、これを繰返し行った。表1はサイクル試験結果を示す。

【表 1】

	サイクル試験前	500サイクル後		1000サイクル後	
	水素吸蔵量 x	水素吸蔵量 y	y/x	水素吸蔵量 z	z/x
例 (4)	6.7 wt %	6.5 wt %	0.97	6.4 wt %	0.96
例 (09)	7.4 wt %	5.1 wt %	0.69	4.4 wt %	0.59

- 表 1 から明らかなように、例 (4) の場合、1000 サイクル後においても水素吸蔵量は試験前と殆ど変わらないが、例 (09) の場合は1000 サイクル後の水素吸蔵量が試験前の略 60 % に減少している。

- これは次のような理由による。即ち、サイクル試験における 3 MPa の水素加圧により例 (4) 等は約 430℃ に温度上昇するが、この温度上昇によっても例 (4) における微小粒子は粗大化することがなく、これによりマトリックスを構成する Mg 結晶粒の粗大化も抑制され、前記のようなナノ複合組織が前記温度上昇下においても保持される。一般に Mg 単体および Mg 合金は 200℃ 以上に加熱されると結晶粒の粗大化が生じるもので、前記温度上昇過程を経た例 (09) もまた例外ではなく、その上、焼結固化も併発しており、これに起因して水素吸蔵特性が経時的に劣化する。

#### 15 【例－III】

- 純度がそれぞれ 99.9 % であり、且つ粒径がそれぞれ 200  $\mu\text{m}$  (75 メッシュ) よりも小である Mg 粉末、V 粉末および Mn 粉末を、水素吸蔵合金の組成が  $\text{Mg}_{92.8}\text{V}_{5.1}\text{Mn}_{1.1}$  となるように秤量して、合計 3 g の混合粉末を得た。この混合粉末を用いて【例－I】、(A) の場合と同一条件にて、メカニカルアロイニングおよび脱水素化熱処理を順次行って水素吸蔵合金粉末を得た。これを例 (5) とする。

- また純度がそれぞれ 99.9 % であり、且つ粒径がそれぞれ 200  $\mu\text{m}$  (75 メッシュ) よりも小である Mg 粉末および Ti 粉末を、水素吸蔵合金の組成が  $\text{Mg}_{94.3}\text{Ti}_{5.7}$  となるように秤量して、合計 3 g の混合粉末を得た。この混合粉末を用いて例 (5) の場合と同一条件にて、メカニカルアロイニングおよび脱水素化熱処理を順次行って水素吸蔵合金粉末を得た。これを例 (6) とする。

- 例（５），（６）について、透過電子顕微鏡および付属のEDXを用いて金属組織の観察を行ったところ、それらの顕微鏡組織は、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径Dが $D \leq 500 \text{ nm}$ であって、それらMg結晶粒内および粒界に、平均粒径dが $d \leq 20 \text{ nm}$ の複数の微小粒子が分散しているものであることが判明した。

- 例（５），（６）について、前記同様に、容積法による圧力-組成等温線（PCT曲線）測定法（JISH 7201）に規定された真空原点法に則って、 $300^\circ\text{C}$ にて水素化速度試験および脱水素化速度試験をそれぞれ行った。図26は測定温度 $300^\circ\text{C}$ における水素化速度試験結果を示す。この試験においては、真空状態から $3.2 \text{ MPa}$ の高圧水素加圧を行った。例（６）は例（４）と略同様の水素化特性を持ち、水素導入後 $100$ 秒間で $6 \text{ wt}\%$ 以上の水素を吸蔵する、という優れた水素化特性を持つ。また例（６）は、最終的には $6.7 \text{ wt}\%$ の高水素吸蔵量を有する。例（５）は例（６）を上回る水素化特性を持ち、最終的には $7.1 \text{ wt}\%$ の水素吸蔵量を有する。
- 図27は測定温度 $300^\circ\text{C}$ における脱水素化速度試験結果を示す。この場合、例（５），（６）の $300^\circ\text{C}$ におけるプラトー圧および装置の仕様上の制約から初期設定水素圧力は $0.03 \text{ MPa}$ であった。図27から明らかなように、例（５），（６）においては、水素放出曲線の放出開始後の下り勾配が例（４）に比べて急であり、したがって例（５），（６）は例（４）よりも優れた脱水素化速度を有することが判る。なお、例（５），（６）における水素放出量が約 $5 \text{ wt}\%$ で一定となっているのは、前記同様に、水素の放出に伴い試料容器内の水素圧力が増加し、約 $5 \text{ wt}\%$ 放出したところで平衡解離圧に達したためである。

- 図28、29は、例（５），（６）に関する水素放出曲線（PCT曲線）をそれぞれ示し、測定条件において、収束時間は $5$ 分間に、またプラトー判断は $0.3 \text{ Log}(P) / (\text{wt}\%)$ にそれぞれ設定された。

前記のようなMgVMn系水素吸蔵合金におけるVおよびMn含有量は、それぞれ $2 \text{ wt}\% \leq V \leq 8 \text{ wt}\%$ および $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{Mn} \leq 4 \text{ wt}\%$ に設定される。この場合、VおよびMnが前記範囲を満たさないときには、VとMnが優先的に合金化し、微小粒子が粗大化するため好ましくない。

前記のようなMgTi系水素吸蔵合金において、Ti含有量は $4\text{wt}\% \leq \text{Ti} \leq 15\text{wt}\%$ に設定される。この場合、Ti含有量が $\text{Ti} < 4\text{wt}\%$ では初期活性が低下し、一方、 $\text{Ti} > 15\text{wt}\%$ では水素吸蔵量が低下する。

〔例－IV〕

- 5 純度がそれぞれ99.9%であり、且つ粒径がそれぞれ $200\mu\text{m}$ （75メッシュ）よりも小であるMg粉末、Ni粉末およびFe粉末を、水素吸蔵合金の組成が $\text{Mg}_{93.2}\text{Ni}_{4.6}\text{Fe}_{2.2}$ となるように秤量して、合計3gの混合粉末を得た。この混合粉末を用いて〔例－I〕、（A）の場合と同一条件にて、メカニカルアロイイングおよび脱水素化熱処理を順次行って水素吸蔵合金粉末を得た。これを例
- 10 （7）とする。

また前記同様に、純度がそれぞれ99.9%であるMg粉末、Ni粉末およびFe粉末を、水素吸蔵合金の組成が、前記同様に、 $\text{Mg}_{93.2}\text{Ni}_{4.6}\text{Fe}_{2.2}$ となるように秤量し、次いでその秤量物を用いて〔例－I〕、（B）の場合と同様の铸造、粉砕・分級および活性化処理を前記同様に順次行って水素吸蔵合金粉末を得た。

- 15 これを例（010）とする。

例（7）について、透過電子顕微鏡および付属のEDXを用いて金属組織の観察を行ったところ、その顕微鏡組織は、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径Dが $D \leq 500\text{nm}$ であって、それらMg結晶粒内に、平均粒径dが $d \leq 20\text{nm}$ の複数の微小粒子が分散しているものであることが判明した。

- 20 例（010）において、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径Dは $D \leq 3\mu\text{m}$ であって、それらMg結晶粒内に微小粒子の存在は認められなかったが、その金属組織にはFeの偏析が生じていた。

- 例（7）および例（010）について、前記同様に、容積法による圧力－組成等温線（PCT曲線）測定法（JISH7201）に規定された真空原点法に則
- 25 って、 $300^\circ\text{C}$ にて水素化速度試験および脱水素化速度試験をそれぞれ行った。

図30は測定温度 $300^\circ\text{C}$ における水素化速度試験結果を示す。この試験においては、真空状態から3.2MPaの高圧水素加压を行った。例（7）と例（010）は同一組成（ $\text{Mg}_{93.2}\text{Ni}_{4.6}\text{Fe}_{2.2}$ ）であるにも拘らず、水素化速度に關し両者間には大きな差が生じており、例（7）は、水素導入後60秒間で5wt%

以上の水素を吸蔵する、という優れた水素化特性を持つ。また例（７）は、最終的には 7.0 wt % の高水素吸蔵量を有する。

- 図 3 1 は測定温度 300℃における脱水素化速度試験結果を示す。この場合、例（７）および例（０１０）の 300℃におけるプラトー圧および装置の仕様上
- 5 の制約から初期設定水素圧力は 0.03 MPa であった。図 3 1 から明らかなように、例（７）においては、水素放出曲線の放出開始後の下り勾配が例（０１０）に比べて、極端に急であり、したがって例（７）は優れた脱水素化速度を有することが判る。なお、例（７）における水素放出量が約 5.3 wt % で一定となっているのは、水素の放出に伴い試料容器内の水素圧力が増加し、約 5.3 wt %
- 10 放出したところで平衡解離圧に達したためである。

実施例 IV によれば、活性化処理を行わなくても速い水素化速度と高い水素吸蔵量とを有し、その上、脱水素化速度も速く、耐久性も優れている等、優秀な実用性を有し、工業的応用範囲の広い水素吸蔵合金粉末およびその水素吸蔵合金粉末を容易に得ることが可能な製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 原料粉末をボールミルに投入し、次いで水素雰囲気下でメカニカルアロイングを行うことを特徴とする水素吸蔵合金粉末の製造方法。
- 5 2. 前記メカニカルアロイングにおいて、前記ボールミルのポット内に重力加速度の5倍以上、20倍以下の加速度を発生させる、請求項1記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。
3. 前記水素吸蔵合金粉末の水素化率Aが $A \geq 50\%$ である、請求項1または2記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。
- 10 4. 前記水素吸蔵合金粉末に、真空中および水素雰囲気中の一方にて、温度 $t$ を $80^\circ\text{C} \leq t \leq 450^\circ\text{C}$ に、また時間 $h$ を $0.5 \text{時間} \leq h \leq 10 \text{時間}$ にそれぞれ設定した脱水素化熱処理を施す、請求項3記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。
5. 前記脱水素化熱処理後の前記水素吸蔵合金粉末において、その水素吸蔵合金粉末の粒径 $d_0$ が $0.1 \mu\text{m} \leq d_0 \leq 200 \mu\text{m}$ であり、またマトリックスを構
- 15 成する複数の金属結晶粒の平均粒径 $D$ が $100 \text{nm} \leq D \leq 500 \text{nm}$ である、請求項4記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。
6. 前記水素吸蔵合金粉末はMg合金粉末である、請求項5記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。
7. 前記Mg合金粉末は、 $0.1 \text{wt}\% \leq A \leq 20 \text{wt}\%$ および残部Mgより
- 20 なり、前記AはTi, V, Mn, Fe, Ni, CuおよびAlから選択される少なくとも一種の合金元素である、請求項6記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。
8. 原料粉末をボールミルのポットに投入し、次いで前記ポットに水素を充填してメカニカルアロイングを行い、そのメカニカルアロイングの中間段階で前記ポットに水素の再充填を行うことを特徴とする水素吸蔵合金粉末の製造方法。
- 25 9. 前記水素吸蔵合金粉末の水素化率Aが $A \geq 50\%$ である、請求項8記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。
10. 前記水素吸蔵合金粉末に、水素雰囲気中にて、温度 $t$ を $80^\circ\text{C} \leq t \leq 450^\circ\text{C}$ に、また時間 $h$ を $0.5 \text{時間} \leq h \leq 10 \text{時間}$ にそれぞれ設定した脱水素化熱処理を施す、請求項9記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。

11. 前記脱水素化熱処理後の前記水素吸蔵合金粉末において、その水素吸蔵合金粉末の粒径 $d_0$ が $0.1\mu\text{m} \leq d_0 \leq 200\mu\text{m}$ であり、またマトリックスを構成する複数の金属結晶粒の平均粒径 $D$ が $100\text{nm} \leq D \leq 500\text{nm}$ である、請求項10記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。
- 5 12. 前記水素吸蔵合金粉末はMg合金粉末である、請求項11記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。
13. 前記Mg合金粉末は、 $0.26\text{wt}\% \leq \text{AE} \leq 1.2\text{wt}\%$ および残部Mgよりなり、前記AEはTi, V, Mn, Fe, Ni, CuおよびAlから選択される少なくとも一種の合金元素である、請求項12記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。
- 10 14. Ni粉末と、Ti, V, Mn, Fe, ZrおよびCuから選択される少なくとも一種の合金元素AEよりなるAE粉末と、Mg粉末とを、合金組成が $2.1\text{wt}\% \leq \text{Ni} \leq 4.7.2\text{wt}\%$ 、 $0.1\text{wt}\% \leq \text{AE} \leq 1.6.3\text{wt}\%$ および残部Mgよりなるように秤量し、次いでそれらNi粉末、AE粉末およびMg粉末をボールミルに投入してメカニカルアロイングを行うことを特徴とする水素吸蔵合金粉末の製造方法。
- 15 15. Ti, V, Mn, FeおよびNiから選択される少なくとも一種の合金元素AEよりなるAE粉末と、Mg粉末とを、合金組成が $0.1\text{wt}\% \leq \text{AE} \leq 2.0\text{wt}\%$ および残部Mgよりなるように秤量し、次いでそれらAE粉末およびMg粉末をボールミルに投入して水素雰囲気下でメカニカルアロイングを行い、その後、真空中および水素雰囲気中の一方にて脱水素化熱処理を行うことにより、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径 $D$ が $D \leq 500\text{nm}$ であって、それらMg結晶粒内および粒界に、平均粒径 $d$ が $d \leq 20\text{nm}$ の複数の微小粒子が分散している水素吸蔵合金粉末を得ることを特徴とする水素吸蔵合金粉末
- 20 25 16. 前記メカニカルアロイングによる合金の金属組織において、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径 $D$ は $D \leq 300\text{nm}$ に、また複数のAE結晶粒の平均粒径 $D1$ は $D1 \leq 800\text{nm}$ にそれぞれ規定される、請求項15記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。

17. 前記メカニカルアロイングにおいて、前記ボールミルのポット内に重力加速速度の5倍以上、20倍以下の加速度を発生させる、請求項16記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。

18. 前記脱水素化熱処理は、温度 $t$ を $80^{\circ}\text{C} \leq t \leq 450^{\circ}\text{C}$ に、また時間 $h$ を  
5 0.5時間 $\leq h \leq 10$ 時間にそれぞれ設定して行われる、請求項15、16または17記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。

19. 2.1wt% $\leq \text{Ni} \leq 4.7$ wt%, 0.1wt% $\leq \text{Al} \leq 1.6$ wt%および残部Mgよりなり、前記Alは、Ti, V, Mn, Fe, ZrおよびCuから選択される少なくとも一種の合金元素であり、マトリックスを構成する  
10 複数のMg結晶粒内および粒界に、平均粒径 $d$ が $d \leq 20$ nmの複数の微小粒子がそれぞれ分散していることを特徴とする水素吸蔵合金粉末。

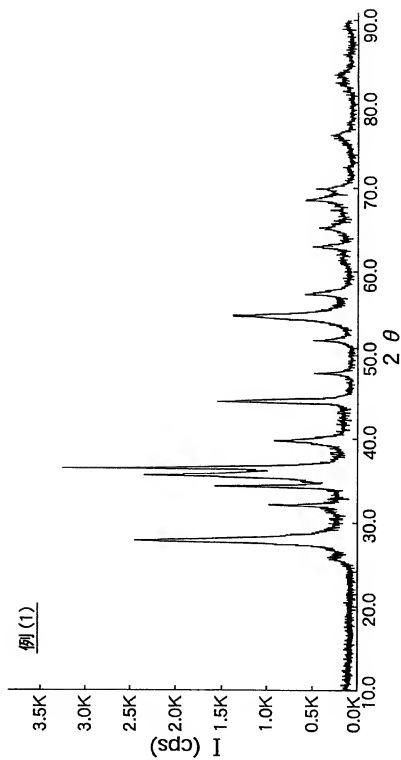
20. 0.1wt% $\leq \text{Al} \leq 2.0$ wt%および残部Mgよりなり、前記Alは、Ti, V, MnおよびFeから選択される少なくとも一種の合金元素であり、マトリックスを構成する複数のMg結晶粒の平均粒径 $D$ が $D \leq 500$ nmであって、  
15 それらMg結晶粒内および粒界に、平均粒径 $d$ が $d \leq 20$ nmの複数の微小粒子が分散していることを特徴とする水素吸蔵合金粉末。

21. 合金組成が、2wt% $\leq \text{V} \leq 8$ wt%, 0.5wt% $\leq \text{Mn} \leq 4$ wt%および残部Mgである、請求項20記載の水素吸蔵合金粉末。

22. 合金組成が、4wt% $\leq \text{Ti} \leq 15$ wt%および残部Mgである、請求項

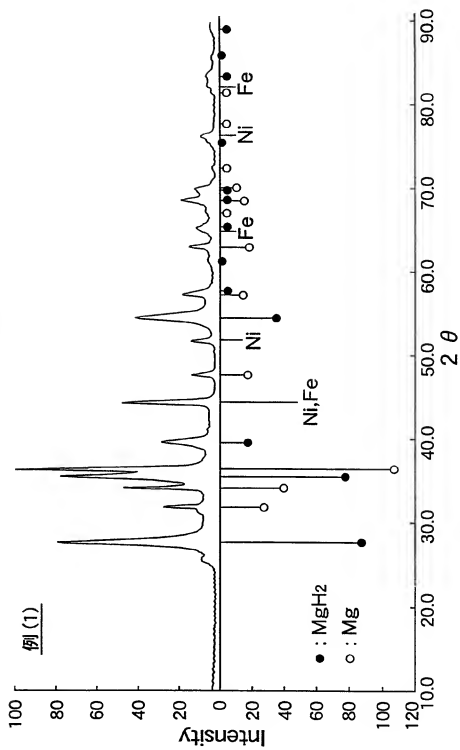
20 20記載の水素吸蔵合金粉末。

図 1



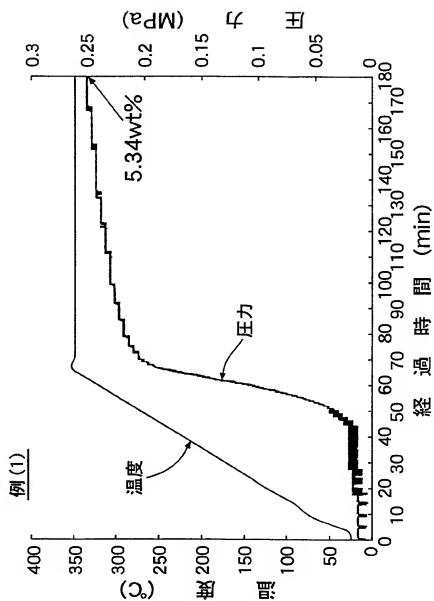
2/25

図 2



3/25

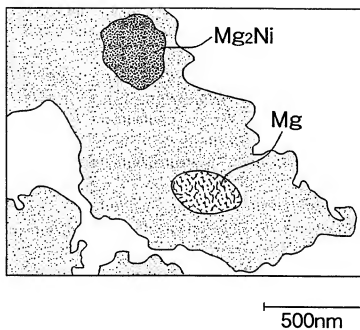
図 3



4/25

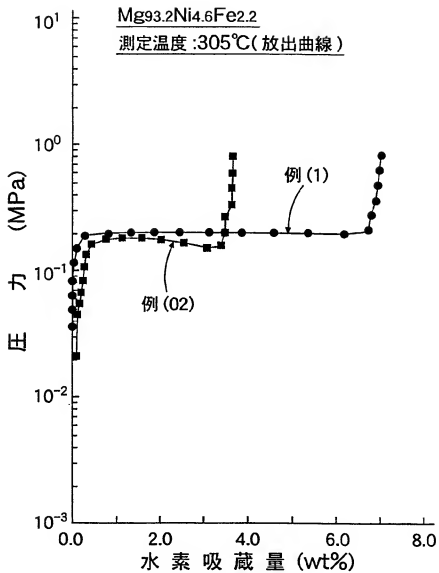
図 4

例 (1)



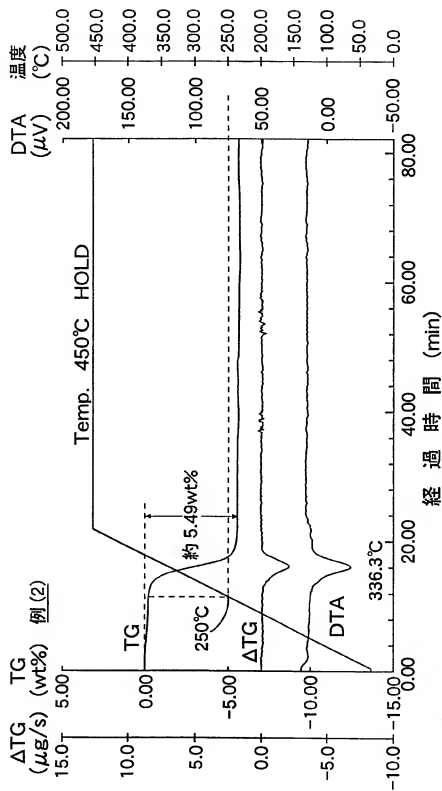
5/25

図 5



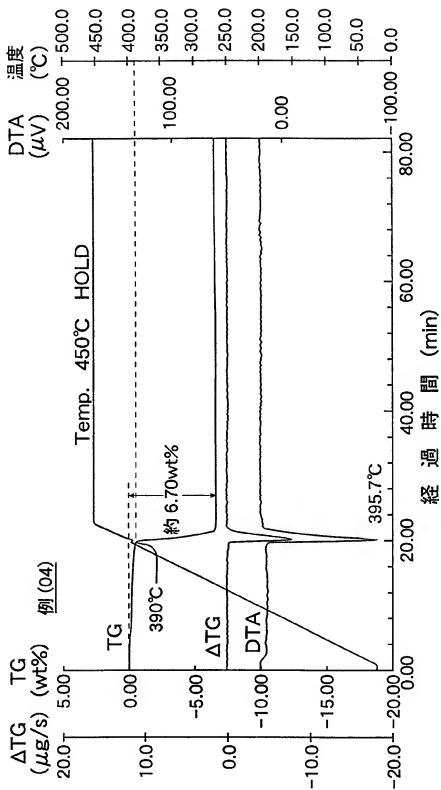
6/25

図 6



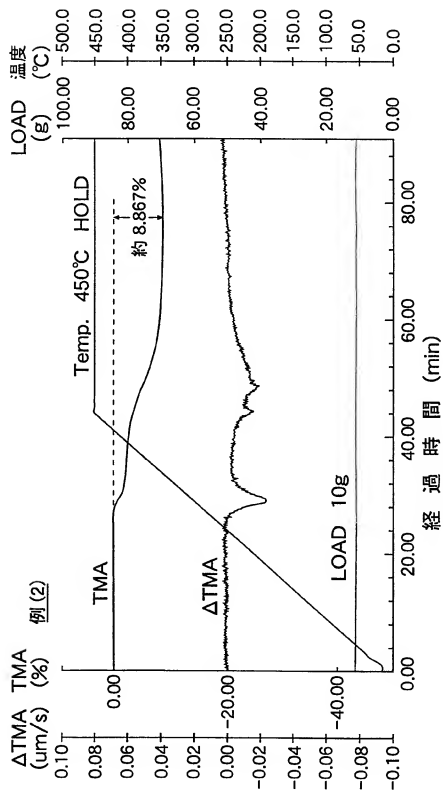
7/25

図 7



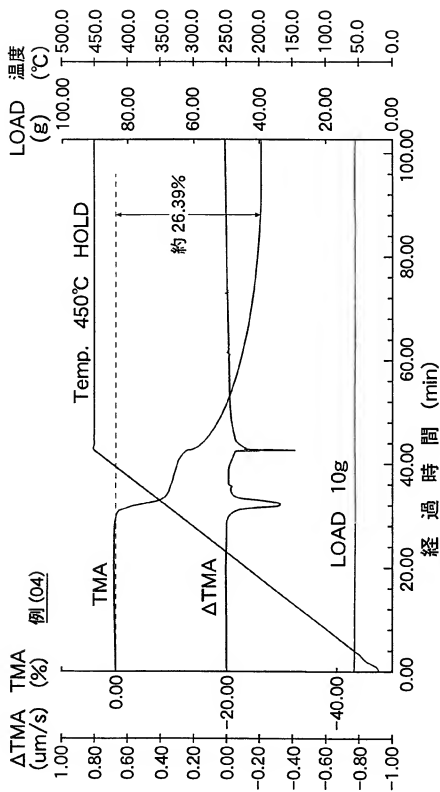
8/25

図 8



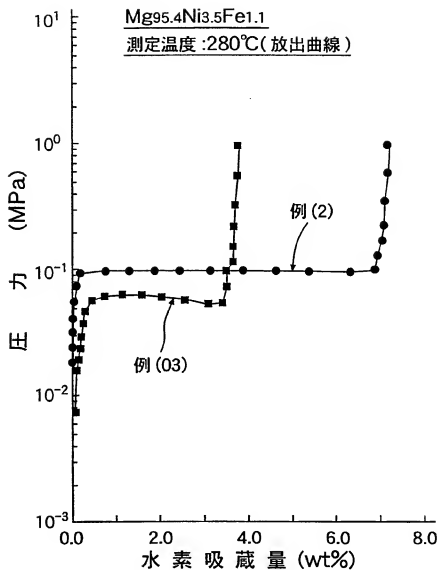
9/25

図 9



10/25

図 10



11/25

図 11

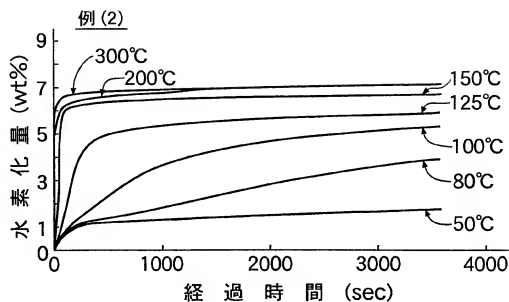
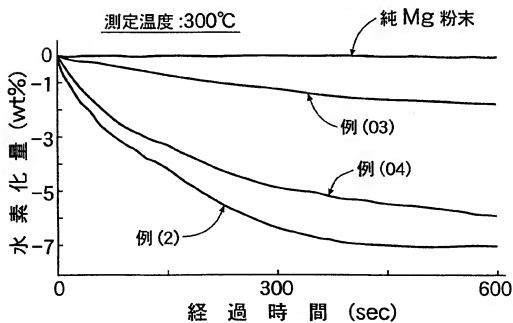
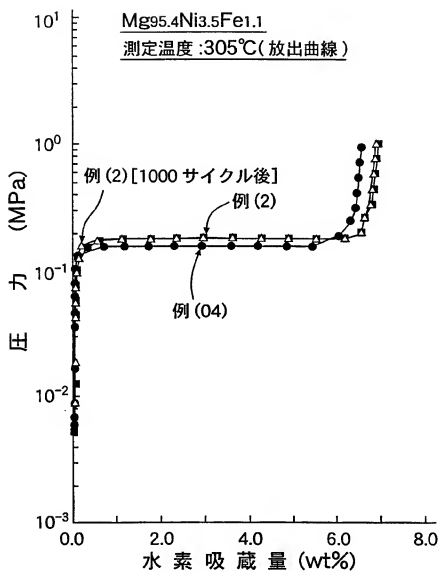


図 12



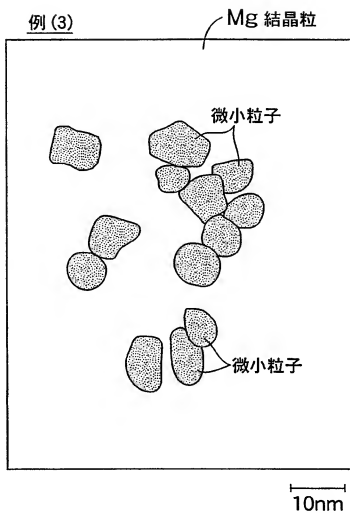
12/25

図 13



13/25

図 14



14/25

図 15

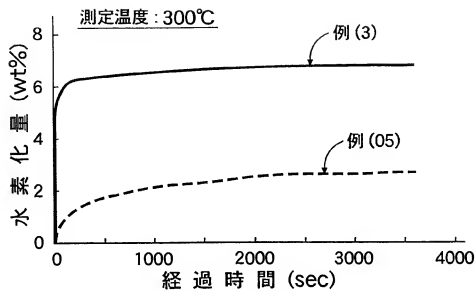
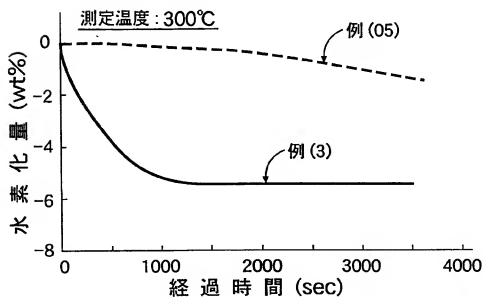
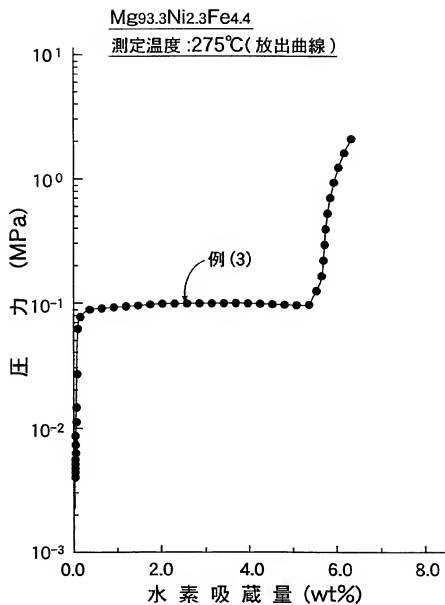


図 16



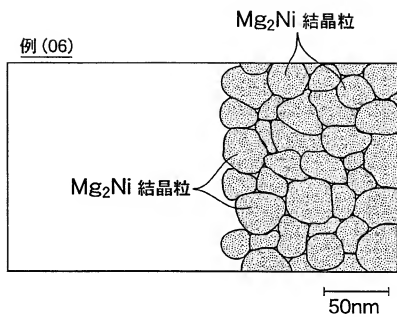
15/25

図 17



16/25

図 18



17/25

図 19

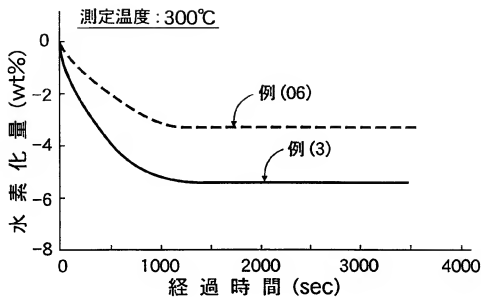
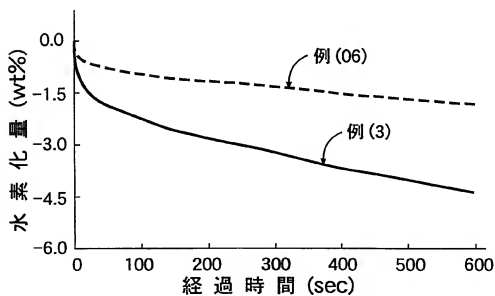
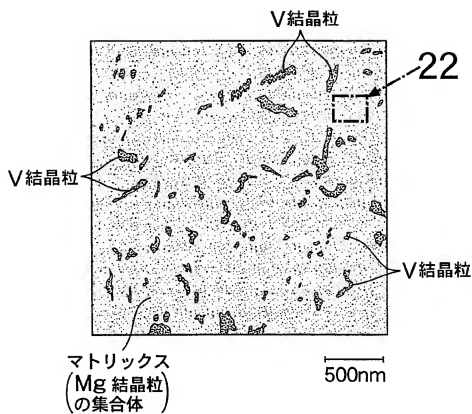


図 20



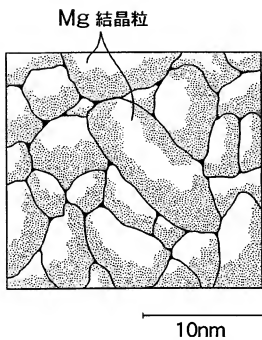
18/25

図 21



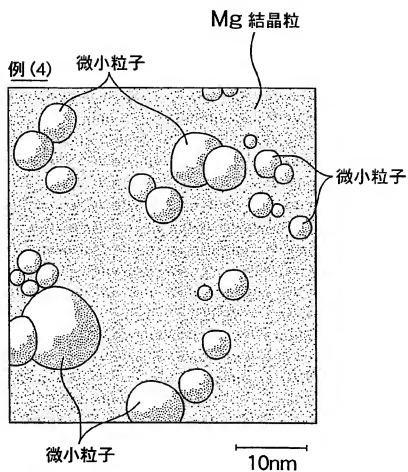
19/25

図 22



20/25

図 23



21/25

図 24

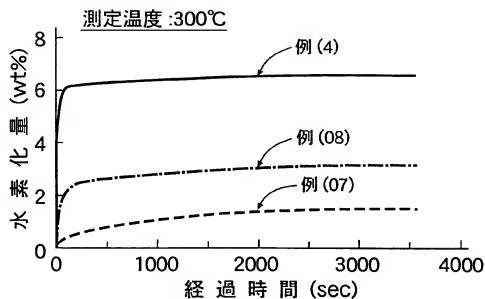
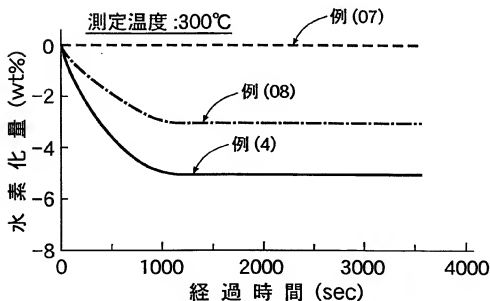


図 25



22/25

図 26

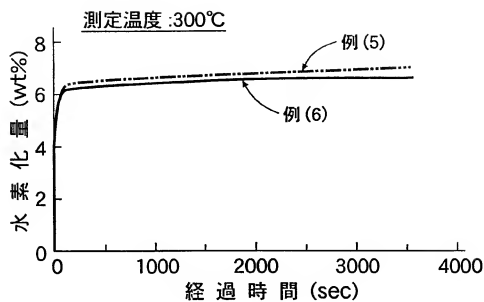


図 27

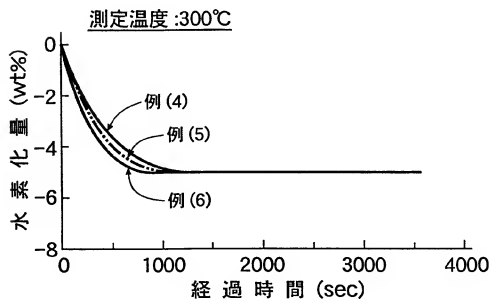
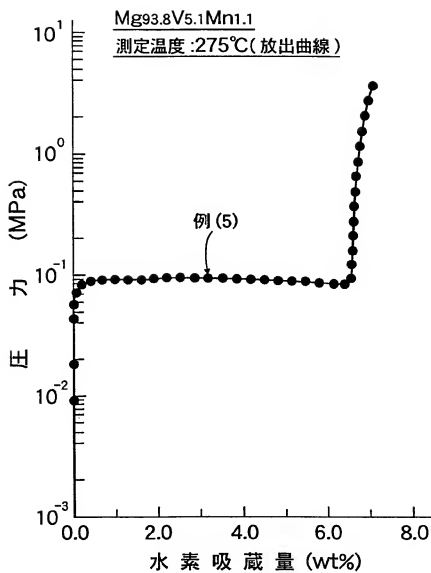
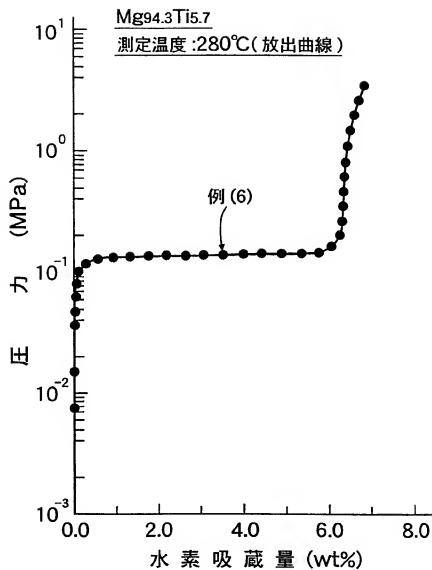


図 28



24/25

図 29



25/25

図 30

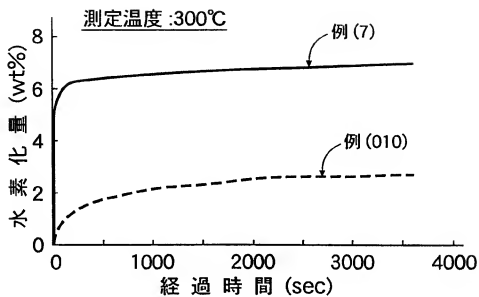
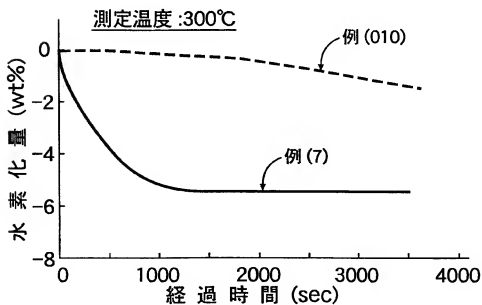


図 31



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04176

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C22C 1/00, 23/00, C01B3/00, B22F1/00, 9/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C22C 1/00, 23/00-23/06, C01B3/00, B01J20/02,  
H01M4/38, 8/04, B22F1/00, 9/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CA, JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Boundary, VOL.12, NO.4, P.36-41 (1996)	1-3
Y	Moichi ORISHIGE et al., "Suiso Kyuzo Goukin no	4-7, 14-22
A	Atarashii Tenkai; Nano Fukugouka Gijutsu ni yoru Kouseinouka"	8-13
Y	JP, 8-311596, A (Toshiba Corporation), 26 November, 1996 (26.11.96), Claims; tables 4-13 & CN, 1123474, A	14-22
Y	JP, 10-259436, A (Toshiba Corporation), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims; column 9, lines 37-49; column 10, lines 4-36 (Family: none)	4-7, 14-22
E,X	JP, 2000-265233, A (Honda Motor Co., Ltd.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claims; column 2, line 50 to column 3, line 15 (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 02 October, 2000 (02.10.00)

Date of mailing of the international search report  
 10 October, 2000 (10.10.00)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>7</sup> C22C 1/00, 23/00, C01B3/00, B22F1/00, 9/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>7</sup> C22C 1/00, 23/00-23/06, C01B3/00, B01J20/02, H01M4/38, 8/04, B22F1/00, 9/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI, CA, JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	バウンダリー, VOL. 12 NO. 4 P. 36-41 (1996)	1-3
Y	折茂茂一, 藤井博信”水素吸蔵合金の新しい展開—ナノ複合化技術 による高性能化—”	4-7, 14-22
A		8-13
Y	JP8-311596, A (株式会社東芝), 26. 11月. 1996, (26. 11. 96), 特許請 求の範囲, 表 4-表 1 3, &CN1123474, A	14-22
Y	JP10-259436, A (株式会社東芝), 29. 9月. 1998, (29. 09. 98), 特許請 求の範囲, 第9欄第37-49行, 第10欄4-36行, (ファミリーなし)	4-7, 14-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 10. 00

国際調査報告の送付日

10. 10. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JIP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K 9270

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP2000-265233, A(本田技研工業株式会社), 26. 9月. 2000, (26. 09. 00), 特許請求の範囲, 第2欄第50-第3欄15行 (ファミリーなし)	1-3